

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2005年7月21日 (21.07.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/066242 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>:

C08G 73/10

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/018150

(74)代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 TKK 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(22)国際出願日:

2004年12月6日 (06.12.2004)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:  
特願 2003-434723

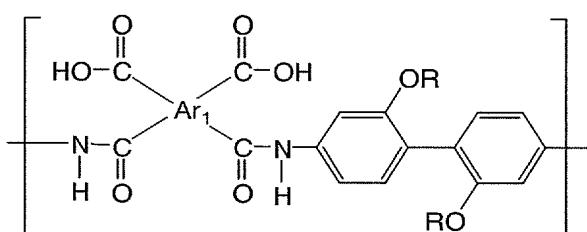
2003年12月26日 (26.12.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目21番11号 Tokyo (JP).  
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 王 宏遠 (WANG, Hongyuan) [CN/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内 Chiba (JP). 力石 典子 (CHIKARAISHI, Noriko) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内 Chiba (JP). 川里 浩信 (KAWASATO, Hironobu) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内 Chiba (JP).添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: AROMATIC POLYAMIC ACID AND POLYIMIDE

(54)発明の名称: 芳香族ポリアミド酸及びポリイミド



(1)

(57)Abstract: An aromatic polyimide which is excellent in heat resistance and dimensional stability to heat and has low hygroscopicity; and an aromatic polyamic acid which is an intermediate for the polyimide. The aromatic polyamic acid has a structural unit represented by the following general formula (1). The aromatic polyimide is

obtained by imidizing this aromatic polyamic acid. The aromatic polyamic acid or aromatic polyimide can be in the form of a copolymer having other structural unit(s). (1) (In the formula, Ar<sub>1</sub> is a tetravalent organic group derived from a tetracarboxylic acid having one or more aromatic rings; and R is a C<sub>2-6</sub> hydrocarbon.)

WO 2005/066242 A1

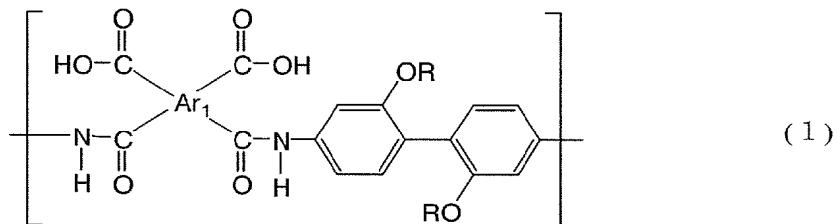
/統葉有/



## (57) 要約:

優れた耐熱性、熱的寸法安定性を有し、かつ低吸湿性を実現した芳香族ポリイミド及びその前駆体である芳香族ポリアミド酸に関する。

下記一般式(1)で表される構造単位を有する芳香族ポリアミド酸及びこれをイミド化して得られる芳香族ポリイミドである。この芳香族ポリアミド酸又は芳香族ポリイミドは、他の構造単位を有する共重合型の芳香族ポリアミド酸又は芳香族ポリイミドであることができる。



(式中 $\text{Ar}_1$ は芳香環を1個以上有するテトラカルボン酸から生じる4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素である。)

## 明 細 書

### 芳香族ポリアミド酸及びポリイミド

#### 技術分野

[0001] 本発明は、新規芳香族ポリアミド酸及びそれを脱水閉環してなる新規芳香族ポリイミドに関する。詳しくは、エトキシ基、プロポキシ基又はフェノキシ基などの置換基を有するジアミンに由来するモノマー単位を分子中に導入することによって得られる新規芳香族ポリアミド酸及びそれを脱水閉環してなる新規芳香族ポリイミドに関する。

#### 背景技術

[0002] 一般に、ポリイミド樹脂は非常に優れた耐熱性・耐薬品性・電気特性・機械特性を有していることから、電気・電子機器の材料として、特に耐熱性を要する電気絶縁材料などの用途に広く利用されている。特に近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それに伴う電子部品の小型化・軽量化に対応可能なポリイミド樹脂が強く望まれている。

[0003] 従来のポリイミドは、他の有機ポリマーに比べ耐熱性や電気絶縁性は優れているものの、吸湿率が著しく大きいということが知られている。そのため、フレキシブルプリント配線板を半田浴に浸漬する際に生じる膨れや、ポリイミドの吸湿後寸法変化による電子機器の接続不良などの問題の原因となっていた。

[0004] 本発明に関連する先行文献としては、次に示されるものがある。

特許文献1:特開平2-225522号公報

特許文献2:特開2001-11177号公報

特許文献3:特開平5-271410号公報

[0005] このような背景から近年、優れた低吸湿性・吸湿後寸法安定性を有するポリイミド樹脂への要求が高まっており、それに対する検討が種々行われている。例えば、特許文献1及び特許文献2では、フッ素系樹脂を導入することにより、疎水性を向上し低吸湿性を発現するポリイミドが提案されているが、製造コストがかさんだり、金属材料との接着性が悪いという欠点がある。そのほかの低吸湿化の取り組みの場合についても、特許文献3などに示されるように、高耐熱性・低熱膨張係数などのポリイミドの持つ良

好な特性を保持したまま低吸湿性を実現するものではなかった。

なお、ポリイミドはテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とが交互に結合した構造を有するが、ジアミンとしてジアミノビフェニルやこれにメトキシが置換したジアミノビフェニル類を使用したポリイミドは特許文献2や3に例示されてはいるが、その具体例は示されておらず、これらがいかなる特性を有するか予測することはできない。

## 発明の開示

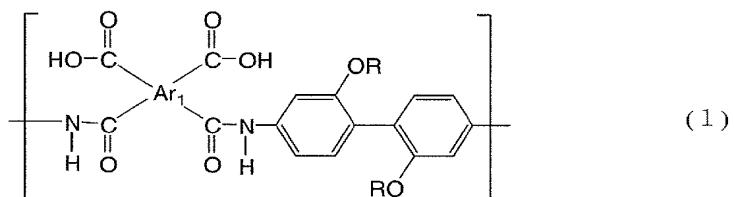
#### 発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明は、上記従来の問題点を解決し、優れた耐熱性、熱的寸法安定性を有し、かつ低吸湿性を実現した芳香族ポリイミド及びその前駆体である芳香族ポリアミド酸を提供することを目的とする。

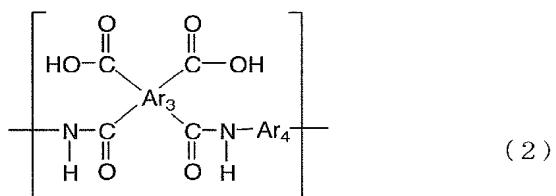
### 課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアミド酸である。また、本発明は、一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(2)で表される構造単位を有し、一般式(1)で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式(2)で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である芳香族ポリアミド酸である。

[化1]



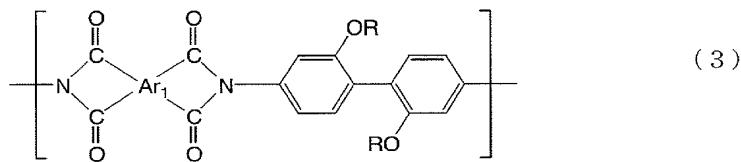
[112]



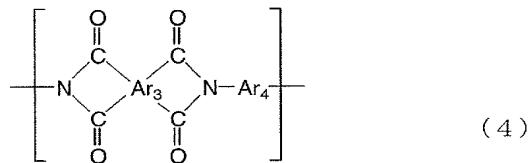
(式中、 $\text{Ar}_1$  及び $\text{Ar}_3$  は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基であり、 $\text{Ar}_4$  は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。)

[0008] 更に、本発明は、下記一般式(3)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリイミドである。また、本発明は、一般式(3)で表される構造単位と下記一般式(4)で表される構造単位を有し、一般式(3)で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式(4)で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である芳香族ポリイミドである。

[0009] [化3]



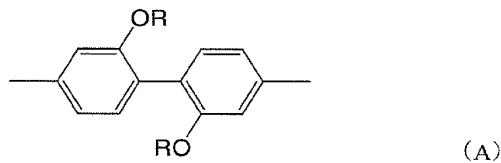
[化4]



(式中、 $\text{Ar}_1$  及び $\text{Ar}_3$  は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基であり、 $\text{Ar}_4$  は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。)

なお、一般式(2)及び一般式(4)で表される構造単位中の $\text{Ar}_4$  が下記式(A)で表される基であることはない。

[化5]



(式中、Rは炭素数2～6の炭化水素基である)

[0010] 一般式(1)又は(1)と(2)で表される構造単位を有するポリアミド酸(以下、本ポリアミド酸ともいう)は、これを硬化してイミド化することにより一般式(3)又は(3)と(4)で表される構造単位を有するポリイミド(以下、本ポリイミドともいう)とすることができるので、本ポリイミドの前駆体といふことができる。

[0011] 一般式(1)～(4)で表される構造単位において、式中、Ar1及びAr3は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、芳香族テトラカルボン酸又はその酸二無水物等から生じる芳香族テトラカルボン酸残基といふことができる。したがって、使用する芳香族テトラカルボン酸を説明することによりAr1等が理解される。通常、上記構造単位を有する本ポリイミド又は本ポリアミド酸を合成する場合、芳香族テトラカルボン酸二無水物が使用されることが多いので、好ましいAr1及びAr3を、芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて以下に説明する。

[0012] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されるものではなく公知のものを使用することができる。具体例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3'',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフ

エニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが挙げられる。また、これらは単独で又は2種以上混合して用いることができる。

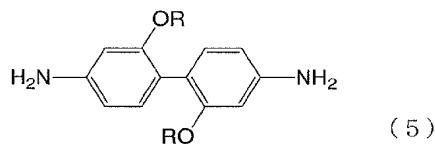
[0013] これらの中でも、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物(NTCDA)、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3'4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物から選ばれる芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましいが、PMDA、NTCDA及びBPDAから選ばれるものがより好ましい。これらの、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、他の芳香族テトラカルボン酸二無水物と併用することも可能であるが、全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上使用することがよい。

[0014] テトラカルボン酸二無水物の選定にあたっては、具体的には重合加熱して得られるポリイミドの熱膨張係数や熱分解温度、ガラス転移温度など使用目的で必要とされる特性を発現するように好適なものを選択することが好ましい。耐熱性と低吸湿率、寸法変化などの諸特性のバランスを考慮すると、PMDA、NTCDAを60モル%以上用いることが好ましい。なお、BPDAの使用量が多いと、ポリイミドの熱膨張係数が大きくな

り、耐熱性(ガラス転移温度)が低下するため、BPDAの含有率が酸無水物全体モル数の20～50モル%の範囲とすることが好ましい。

[0015] 一般式(1)又は(3)で表される構造単位を有する本ポリアミド酸又は本ポリイミドの合成に用いられるジアミンは、下記一般式(5)で表される芳香族ジアミン(以下、本芳香族ジアミンともいう)である。

[化6]



[0016] ここで、Rは一般式(1)又は(3)のRと同様な意味を有し、炭素数2～6の炭化水素基であるが、好ましくは2～4のアルキル基又は6のアリール基である。より好ましくはエチル基、n-プロピル基又はフェニル基である。

[0017] 本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、有利には芳香族テトラカルボン酸二無水物と本芳香族ジアミンを10モル%以上含むジアミンとを反応させて得ることができる。

[0018] 一般式(5)で表される本芳香族ジアミンは、次の工程を経て合成することができる。例えば、Rが炭素数3～6の炭化水素を有するものに関しては、対応するニトロフェノールをエーテル化してアルコキシニトロベンゼン又はアリルオキシニトロベンゼンを合成する工程(工程-I)及び、対応するアルコキシニトロベンゼン又はアリルオキシニトロベンゼンを、ヒドラゾ体を経由してベンジジン転位させて目的とする芳香族ジアミンを得る工程(工程-II)から得ることができる。

[0019] 工程-Iのアルコキシニトロベンゼンを合成する反応は、T. Sala, M. V. Sargent J. Chem. Soc., Perkin I, p2593～(1979) や、R. B. Bates, K. D. Janda, J. Org. Chem., vol. 47, p4374～(1982) 等の文献で公知であり、15時間程度の反応時間で非常に収率良く各種アルコキシニトロベンゼンを得ることができる。Rがエチルのものに関しては、原料となるニトロフェネトールが市販されているためそれを用いることもでき、上記の方法でニトロフェノールから合成することも可能である。また、アリルオキシニトロベ

ンゼンの合成は、J. S. Wallace, Loon-S. Tan, F. E. Arnold Polymer, vol.31, p2412～(1990)や、特開昭61-194055号公報等に記載の公知の反応を利用することにより、高収率で達成される。工程-IIの反応は、R. B. Carlin, J. Am. Chem. Soc., vol.67, p928～(1945)に記載されている公知の反応を利用することによって、セミジン、ジフェニリン型の異性体生成をみることなく、ベンジジン骨格を得ることができる。

[0020] これらのベンジジン骨格を有する芳香族ジアミン成分は、カラムクロマトグラフィーにより分取後、メタノール／水混合溶媒、又はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒による再結晶を行うことによって、更に純度を上げることができる。

[0021] 本発明においては、上記一般式(5)で表される芳香族ジアミンと共に、それ以外の他のジアミンを90モル%以下使用することができる。そして、そのことによって、一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する共重合型のポリアミド酸又はポリイミドとすることができる。

本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のみからなるものであってもよく、これらと一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する構造単位を含むものであってもよい。場合によっては、上記以外の構造単位を含んでもよいが、20モル%以下、好ましくは10モル%以下にとどめることがよい。

同様に、Ar1又はAr3はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、Ar1又はAr3は複数種の4価の有機基からなっていてもよい。

[0022] 本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のみからなるもの又はこれらと一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位からなるものが好ましい。

一般式(1)又は(3)で表される構造単位は、本ポリアミド酸又は本ポリイミド中に10～100モル%、好ましくは50～100モル%、より好ましくは70～100モル%、更に好ましくは90～100モル%含むことがよい。一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する共重合型の本ポリアミド酸又は本ポリイミドの場合、一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位は、ポリアミド酸又はポリイミド中に1～90モル%、好ましくは1～50モル%、より好ましくは5～30モル%、更に好ましくは10～20モル%含むことがよい。なお、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のモル存在率mと一般

式(2)又は一般式(4)で表される構造単位のモル存在率nの比としては、m／(m+n)としては0.1以上、好ましくは0.5～1、より好ましくは0.8～1である。

[0023] 一般式(2)又は(4)で表される構造単位を与える芳香族ジアミンは、一般式(1)又は(3)で表される構造単位を与える芳香族ジアミン以外のものであれば、特に限定されるものではない。例を挙げると、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4,4'-メチレンジ-o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン4,4'-ジアミノジフェニルスルフイド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフイド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジンなどが挙げられる。

[0024] これらの中でも、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(m-TB)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)などが好ましく用いられる。また、これらのジアミンを用いる場合、その好ましい使用割合は、全ジアミンの3～50モル%の範囲である。

[0025] 本芳香族ポリアミド酸は、上記に示した芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン

酸二無水物成分とを0.9ー1.1のモル比で使用し、有機極性溶媒中で重合する公知の方法によって製造することができる。すなわち、窒素気流下N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性アミド系溶媒に芳香族ジアミンを溶解させた後、芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えて、室温で3ー4時間程度反応させることにより得られる。この際、分子末端は芳香族モノアミン又は芳香族ジカルボン酸無水物で封止してもよい。

[0026] そして、本ポリイミドは、上記のようにして得られた本ポリアミド酸を熱イミド化法又は化学イミド化法によりイミド化して得られる。熱イミド化は、銅箔などの任意の基材上にアクリケータを用いて塗布し、150°C以下の温度で2ー60分予備乾燥した後、溶剤除去、イミド化のために通常130ー360°C程度の温度で2ー30分程度熱処理することにより行われる。化学イミド化は、本ポリアミド酸に脱水剤と触媒を加え、30ー60°Cで化学的に脱水を行う。代表的な脱水剤としては無水酢酸が、触媒としてはピリジンが例示される。

[0027] 本ポリアミド酸及び本ポリイミドの重合度は、ポリアミド酸溶液の還元粘度として1ー10であり、好ましくは3ー7の範囲にあることがよい。還元粘度( $\eta_{sp}/C$ )は、N,N-ジメルアセトアミド中30°C、濃度0.5g/dLでウベローデ型粘度計を用いて測定し、 $(t/t_0 - 1)/C$ により算出することができる。また、本発明のポリアミド酸の分子量はGPC法によって求めることができる。本ポリアミド酸の好ましい分子量範囲(ポリスチレン換算)は、数平均分子量で15,000ー250,000、重量平均分子量で30,000ー800,000の範囲である。なお、本ポリイミドの分子量も、その前駆体の分子量と同等の範囲にある。

[0028] 本ポリイミドは、本発明の目的を損なわない範囲で各種充填剤や添加剤を配合してポリイミド組成物として使用することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0029] [図1]ポリイミドAのIRスペクトル
- [図2]ポリイミドEのIRスペクトル
- [図3]ポリイミドJのIRスペクトル

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0030] 以下、実施例に基づいて、本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれら

の実施例の範囲に限定されるものではない。

[0031] 実施例等に用いた略号を下記に示す。

- PMDA:ピロメリット酸二無水物
- BPDA:3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- m-EOB:2,2'-ジエトキシベンジジン
- m-NPOB:2,2'-ジ-n-プロピルオキシベンジジン
- m-PHOB:2,2'-ジフェニルオキシベンジジン
- m-MOB:2,2'-ジメタキシベンジジン
- m-TB:2,2'-ジメチルベンジジン
- DAPE:4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
- TPE-R:1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン
- NTCDA:ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物
- DMF:N,N-ジメチルホルムアミド
- DMAc:N,N-ジメチルアセトアミド

[0032] また、実施例中の各種物性の測定方法と条件を以下に示す。

[ガラス転移温度(Tg)、貯蔵弾性率(E')]

各実施例で得たポリイミドフィルム(10mm×22.6mm)をDMAにて20°Cから500°Cまで5°C／分で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度(tan δ 極大値)及び23°C、100°Cの貯蔵弾性率(E')を求めた。

[0033] [線膨張係数(CTE)の測定]

3mm×15mmのサイズのポリイミドフィルムを、熱機械分析(TMA)装置にて5.0gの荷重を加えながら一定の昇温速度で30°Cから260°Cの温度範囲で引張り試験を行った。温度に対するポリイミドフィルムの伸び量から線膨張係数を測定した。

[0034] [熱分解温度(Td5%)の測定]

10～20mgの重さのポリイミドフィルムを、熱重量分析(TG)装置にて一定の速度で30°Cから550°Cまで昇温させたときの重量変化を測定し、5%重量減少温度(Td5%)を求めた。

[0035] [吸湿率の測定]

4cm×20cmのポリイミドフィルム(各3枚)を、120°Cで2時間乾燥した後、23°C/50%RHの恒温恒湿機で24時間以上静置し、その前後の重量変化から次式により求めた。

$$\text{吸湿率( \% )} = [(\text{吸湿後重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥後重量}] \times 100$$

#### [0036] [湿度膨張係数(CHE)の測定]

35cm×35cmのポリイミド／銅箔積層体の銅箔上にエッチングレジスト層を設け、これを一辺が30cmの正方形の四辺に10cm間隔で直径1mmの点が12箇所配置するパターンに形成した。エッチングレジスト開孔部の銅箔露出部分をエッチングし、12箇所の銅箔残存点を有するCHE測定用ポリイミドフィルムを得た。このフィルムを120°Cで2時間乾燥し、23°Cに冷却した後、湿度30%RH、50%RH及び70%RHの各湿度の恒温恒湿機中(23°C)で24時間静置し、湿度変化による銅箔点間の寸法変化を測定して、湿度膨張係数を求めた。表1中、CHE0-50%は乾燥後と湿度50%RHの寸法変化の測定結果から、CHE30-70%は湿度30%RH、50%RHと70%RHの寸法変化の測定結果から算出した。

#### 実施例

##### [0037] まず、本発明に係るポリイミドの製造に供するジアミン成分の合成例を説明する。

###### 合成例1

###### ステップ-1 アゾ化合物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、3-ニトロフェネトール66g、エチルアルコール394ml、30重量%苛性ソーダ水溶液197ml、亜鉛粉末77gを順次加え、沸点温度で3時間反応を行った。エチルアルコールをほぼ留去させた後、亜鉛粉末を除去した。トルエンで抽出後、溶媒を留去して褐色固体50gを回収した。

###### ステップ-2 ヒドラゾ化合物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップ-1で得られた反応物45g、エチルアルコール358ml、酢酸36mlを加え沸点温度に加熱した後、亜鉛粉末52gを加えた。系内の橙色が直ちに退色したのを確認した後、反応内容物を70°Cの0.1重量%亜硫酸ソーダ水溶液に注ぎ入れた。濾過により亜鉛粉末を除去し、濾液を2時間放置後、析出した白色沈殿を濾過回収、減圧乾燥して白色～淡黄色固体45gを得た。

###### ステップ-3 転位反応物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップ-2で得られた反応物43g、ジエチルエーテル420mlを加え0°Cに冷却した後、37%濃塩酸:蒸留水(容積比50:50)からなる冷塩酸105mlを滴下して加えた。氷浴中で2時間反応させた後、20重量%苛性ソーダ水溶液110mlをゆっくりと滴下し、pH11以上のアルカリ性にして反応を止めた。トルエンで抽出、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、更にメタノール:水混合溶媒で再結晶化を行って、淡褐色針状結晶16gを得た。このようにして最終的に得られた生成物の収率は3段階32%であり、この生成物の融点は115～117°Cであった。

[0038] NMR測定結果(溶媒  $\text{CDCl}_3$ )

6.3～7.0 ppm	芳香環水素
3.9 ppm	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 基中のメチレン基水素
3.6 ppm	NH <sub>2</sub> 基中の水素
1.3 ppm	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 基中のメチル基水素

以上の結果から、生成物が目的の2,2'-ジエトキシベンジジン(m-EOB)であることが確認された。

[0039] 合成例2

窒素雰囲気下、攪拌子入り三つ口フラスコに、3-ニトロフェノール44gを加えてDMF317mlに溶解した。炭酸カリウム53g、1-ヨードプロパン37mlを順次加え、室温で13時間反応を行った。飽和塩化アンモニウム水溶液200mlを加えて反応を止め、ヘキサン:酢酸エチル3:1の混合溶媒300mlで抽出し、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行って、薄黄色液状物質3-ニトロ-n-プロピルオキシベンゼン57gを得た。

得られた3-ニトロ-n-プロポキシベンゼン57gを用い、以下合成例1と同様な反応を行うことにより、最終目的物となる淡褐色針状結晶9.4gを得た。この生成物の融点は122～125°Cであった。

[0040] NMR結果(溶媒  $\text{CDCl}_3$ )

6.3～7.0 ppm	芳香環水素
3.8 ppm	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 中のOに隣接するCH <sub>2</sub> 中の水素

3.6 ppm  $-NH_2$ 中の水素  
 1.6 ppm  $-OCH_2CH_2CH_3$ 中の真中のCH<sub>2</sub>中の水素  
 0.9 ppm  $-OCH_2CH_2CH_3$ 中の末端のCH<sub>3</sub>中の水素

以上の結果から、生成物が目的の2,2'-ジ-n-プロポキシベンジジン(m-NPOB)であることが確認された。

[0041] 合成例3

窒素雰囲気下、攪拌子入り三つ口フラスコに、1,3-ジニトロベンゼン73gを加えてDMF433mlに溶解した。フェノール61g、炭酸カリウム120gを順次加え、室温から150°Cに2時間かけて昇温した後、150°Cのままで16時間反応を行った。反応液を室温に冷却後、不溶の硝酸カリウムをろ過により除去し、トルエンで抽出、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行って、白色固体物質84gを得た。

得られた3-フェノキシニトロベンゼン53gを用い、以下合成例1と同様の反応を行った。ただし、転位反応物の合成のステップについては、氷冷下では反応が進行しないため、反応溶媒にTHFを用い、冷塩酸を滴下後室温にて24時間反応を行った。これにより、最終目的物となる白色結晶状物質16gを得た。最終的に得られた生成物の収率は4段階32%であり、この生成物の融点は180~181°Cであった。

[0042] NMR結果(溶媒  $CDCl_3$ )

6.2~7.2 ppm 芳香環水素(8H)  
 3.6 ppm  $-NH_2$  中の水素

以上の結果から、生成物が目的の2,2'-ジフェノキシベンジジン(m-PHOB)であることが確認された。

[0043] 実施例1~14

ポリアミド酸A~Nを合成するため、窒素気流下で、表1に示したジアミンを100mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc 43gに溶解させた。次いで、表1に示したテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、溶液を室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリイミド前駆体となるポリアミド酸A~Nの黄~茶褐色の粘稠な溶液を得た。それぞれのポリアミド酸溶液の還元粘度( $\eta_{sp}/C$ )は3~6の範囲内であった。また、重量平均分子量(Mw)を表1に示した。

[0044] A～Nのポリイミド前駆体溶液を、それぞれ銅箔上にアプリケータを用いて乾燥後の膜厚が約 $15\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、50～130°Cで2～60分間乾燥した後、更に130°C、160°C、200°C、230°C、280°C、320°C、360°Cで各2～30分段階的な熱処理を行い、銅箔上にポリイミド層を形成した。

[0045] 塩化第二鉄水溶液を用いて銅箔をエッチング除去してフィルム状のポリイミドA～Nを作成し、ガラス転移温度( $T_g$ )、貯蔵弾性率( $E'$ )、熱膨張係数(CTE)、5%重量減少温度( $T_d5\%$ )、吸湿率及び吸湿膨張係数(CHE)を求めた。なお、A～Nのポリイミドは、A～Nのポリアミド酸から得られたことを意味する。結果を表2に示す。実施例で得られたポリイミドは、耐熱性を保持したままで低弾性率、低吸湿率、低湿度膨張係数を示した。

代表的なポリイミドフィルムについて、IRにより構造解析を行った結果を、図1～3に示す。

[0046] 実施例15

ポリアミド酸Jの溶液を100g用い、0.2548gピリジンと0.0395g無水酢酸を添加して、化学イミド化によりポリイミドフィルムを得た。物性を測定した結果、CTEが16 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ であり、他の物性は表1に示した熱イミド化によって得られたポリイミドと同程度であった。

[0047] 比較例1～3

表1に示した原料をそれぞれ配合して、ポリアミド酸O～Qを合成し、次に実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを作成し、各特性につき実施例と同様に評価した。結果を表2に示す。なお、ポリイミドフィルムOは、フィルムが脆いため、吸湿率、湿度膨張係数を測定することができなかった。

[0048] [表1]

	実施例												比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3
原料配合量(g)																	
m-MOB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.44	2.96	3.33
m-EOB	3.62	3.54	3.25	1.96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-NPOB	—	—	—	3.78	3.70	3.41	2.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-PHOB	—	—	—	—	—	—	—	4.41	4.10	3.99	3.62	3.46	2.36	—	—	—	—
m-TB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.50	1.36	—	—	—
DAPE	—	—	—	1.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TPE-R	—	—	—	—	—	—	—	1.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PMDA	2.90	2.27	—	3.11	2.74	2.15	—	2.74	—	2.43	1.89	—	2.56	2.80	3.08	—	2.38
BPDA	—	0.71	3.27	—	—	0.68	3.11	—	—	—	0.64	2.90	—	—	—	3.56	0.80
NTCDA	—	—	—	—	—	—	—	3.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリアミド酸	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	0	P	Q
分子量 M <sub>w</sub> ( $\times 10^3$ )	150	474	58	84	112	58	160	188	262	218	208	172	152	229	263	225	259

[0049] [表2]

	実施例												比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	
ポリイミド	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	0	P	Q	
Tg (°C)	378	378	270	376	378	365	276	355	382	394	391	254	372	374	403	430	365	
E' [23°C] (GPa)	9.51	6.80	5.40	4.65	4.90	4.49	3.80	3.20	6.21	5.17	4.95	3.35	8.93	8.74	15.40	10.20	10.30	
E' [100°C] (GPa)	8.08	5.36	4.48	3.66	3.91	3.95	2.82	2.90	5.11	4.50	4.35	2.76	8.43	8.10	14.10	9.12	9.26	
CTE (ppm/°C)	-7.7	14	58	22	-11	24	66	54	21	17	51	55	19	12	-6.9	8.7	-2.0	
Td5% (°C)	431	434	443	465	426	439	421	446	545	539	543	550	502	490	457	477	481	
吸湿率 (wt%)	1.31	1.27	0.88	1.37	0.64	0.83	0.76	0.55	0.58	0.55	0.68	0.62	0.75	1.03	—	1.35	1.76	
CHE 0-50% (ppm/%RH)	TD MD	0.3 0.3	5.4 5.5	9.4 8.8	9.7 -0.5	-2.2 0	-1.0 —	-7.9 —	2.8 —	-3.3 -3.2	-2.1 -1.6	-4.1 -4.2	-4.4 -3.9	1.4 0.8	3.1 2.7	— —	9.7 7.6	9.8 9.7
CHE30-70% (ppm/%RH)	TD MD	7.7 8.6	11.0 11.8	— —	— 2.3	— —	— —	— —	— —	5.2 5.0	3.6 4.4	6.3 6.2	5.3 4.6	8.2 7.9	7.8 7.3	— —	9.4 9.9	11.4 10.2

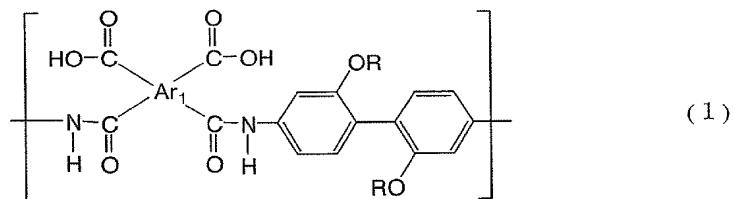
産業上の利用可能性

[0050] 本発明のポリアミド酸からは、脱水、閉環させることにより優れた耐熱性、寸法安定性を有し、かつ低吸湿性のポリイミドを得ることができる。また、本発明のポリイミドは、400°C以上の耐熱性を有し、23°C及び100°Cでの弾性率が2~10GPaを示し、かつ、吸湿率が1.5%以下を示すことができる。特に、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてPMDAを使用して重合して得られたポリイミドでは、熱膨張係数が25ppm/°C以下で、吸湿率が1.0wt%以下、0~50%RHの湿度膨張係数が10ppm/%RH以下、有利には5ppm/%RH以下を示すことができるものを得ることができることから、耐熱性、寸法安定性、弾性率に優れ、かつ低吸湿性を示すポリイミドとなりうる。本発明のポリイミドは、これらの特性を生かして、電気・電子分野を始めとする種々の分野に使用することができるが、特に、配線基板の絶縁材料用途として有用である。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアミド酸。

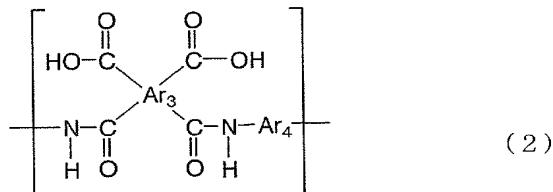
[化1]



(式中 $\text{Ar}_1$ は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基である。)

[2] 一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(2)で表される構造単位を有し、一般式(1)で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式(2)で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である請求項1に記載の芳香族ポリアミド酸。

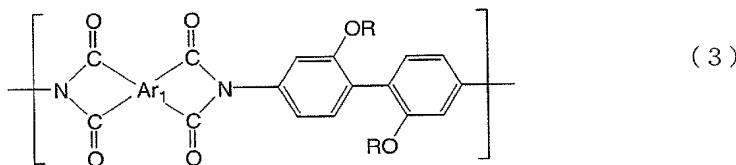
[化2]



(式中、 $\text{Ar}_3$ は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、 $\text{Ar}_4$ は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。なお、一般式(1)で表される構造単位と同一の構造単位であることはない。)

[3] 下記一般式(3)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリイミド。

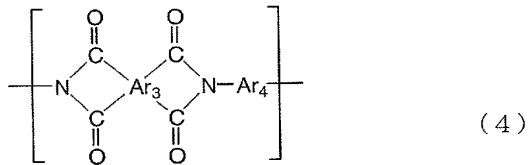
[化3]



(式中Ar<sub>1</sub>は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基である。)

[4] 一般式(3)で表される構造単位と下記一般式(4)で表される構造単位を有し、一般式(3)で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式(4)で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である請求項3に記載の芳香族ポリイミド。

[化4]



(式中Ar<sub>3</sub>は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Ar<sub>4</sub>は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。なお、一般式(3)で表される構造単位と同一の構造単位であることはない。)

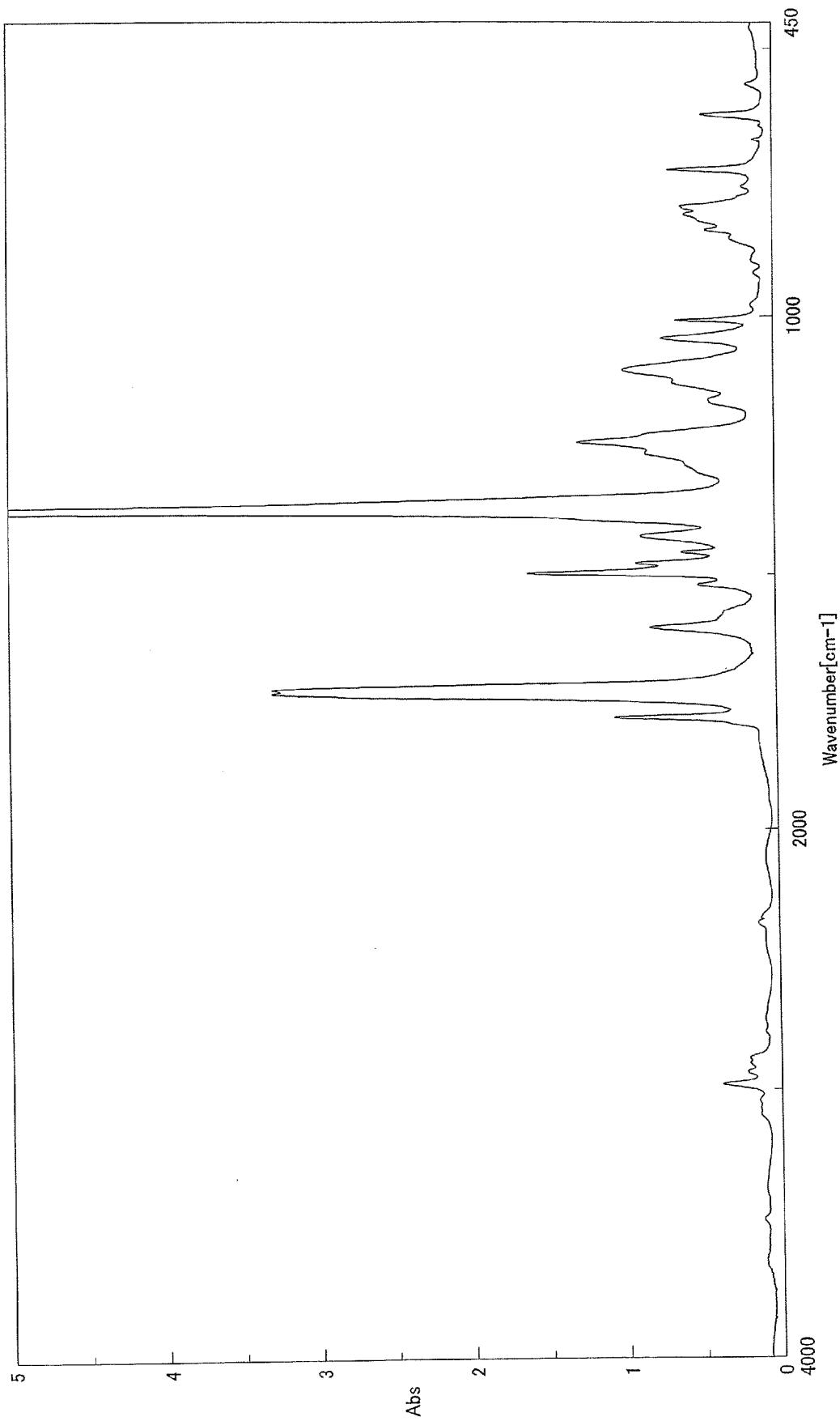
[5] 一般式(3)及び一般式(4)において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>3</sub>の少なくとも一部が、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3'4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物及びビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物から選ばれる少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸の残基である請求項3又は4に記載の芳香族ポリイミド。

[6] 23°Cにおける弾性率が2～10GPa、吸湿率が1.0wt%以下、かつ0～50%RHの湿度膨

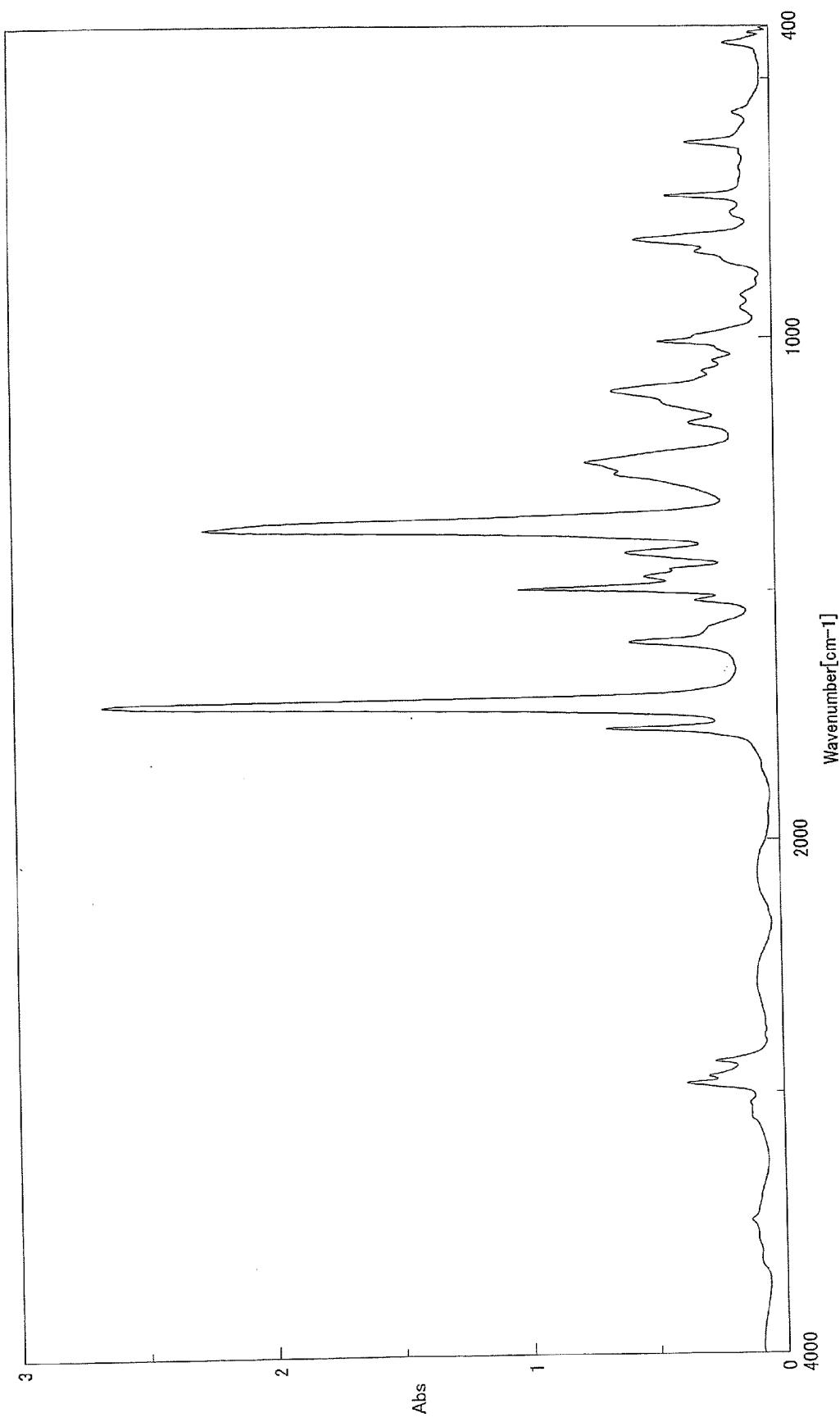
張係数が10ppm/%RH以下であり、熱膨張係数が25ppm/°C以下である請求項3又は4に記載の芳香族ポリイミド。

[7] 請求項1又は2記載の芳香族ポリアミド酸をイミド化することを特徴とする請求項3又は4記載の芳香族ポリイミドの製造方法。

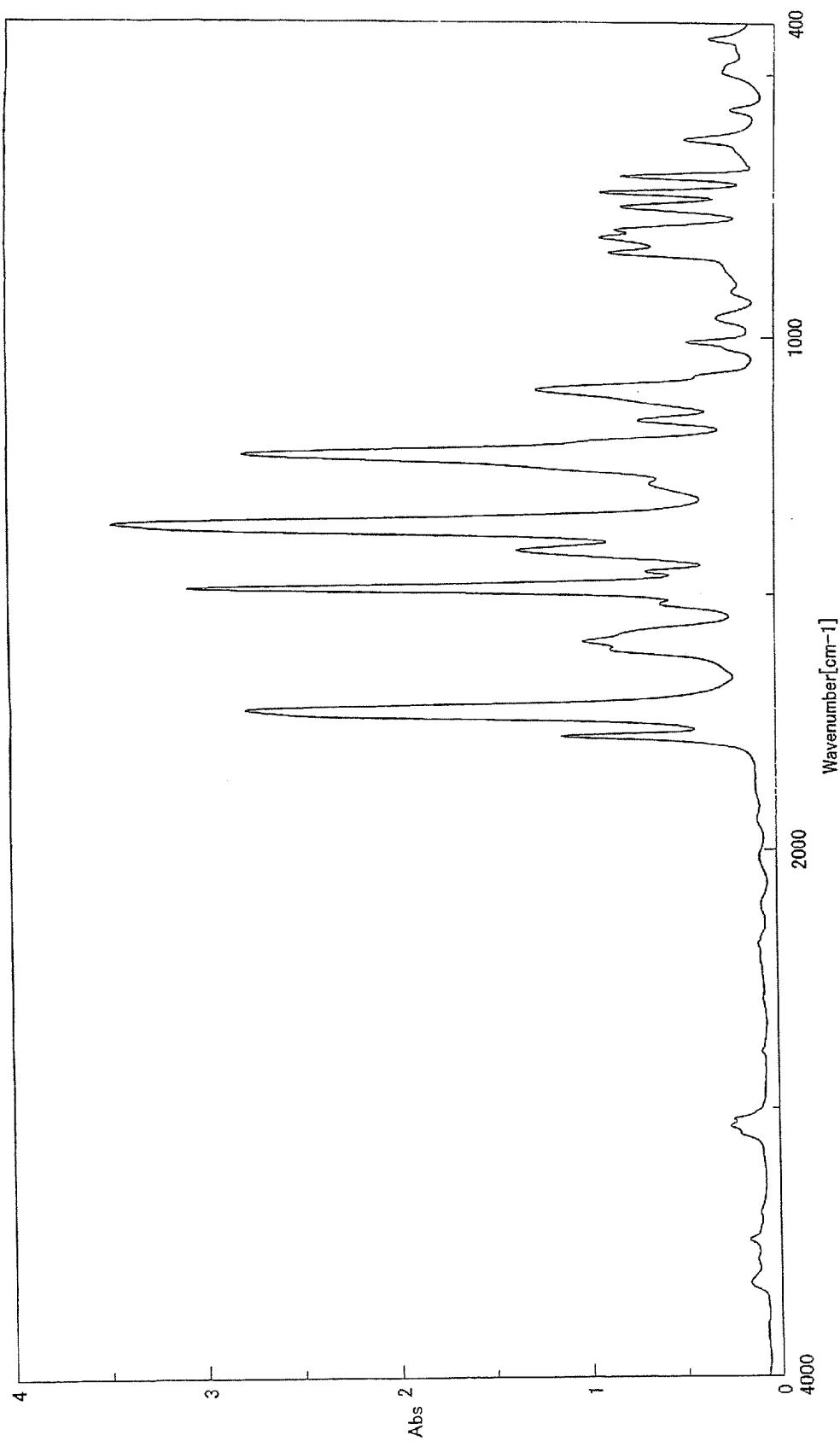
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2004/018150

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.Shield WALLACE et al., Synthesis and characterization of aromatic polyisoimides derived from PMDA and para-diamines. An approach to in situ generated rigid-rod molecular composites, POLYMER, December 1990, Vol.31, No.12, p.2411-19. particularly, page 2416, left column	1-7
A	JP 4-7333 A (The Japan Carlit Co., Ltd.), 10 January, 1992 (10.01.92), Example 16 (Family: none)	1-7
A	JP 5-271410 A (Kaneka Corp.), 19 October, 1993 (19.10.93), Full text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 January, 2005 (06.01.05)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/018150

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-231326 A (Merck Patent GmbH.), 27 August, 1999 (27.08.99), Full text & US 6067139 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. C17 C08G73/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int. C17 C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN),  
REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J. Shield WALLACE et al., Synthesis and characterization of a aromatic polyisoimides derived from PMDA and para-diamines. An approach to in situ generated rigid-rod molecular composites, POLYMER, December 1990, Vol. 31, No. 12, p. 2411-19. 特に第2416頁、左欄	1-7
A	JP 4-7333 A (日本カーリット株式会社) 1992.01.10, 実施例16 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

加賀 直人

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-271410 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 10. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 11-231326 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング) 1999. 08. 27, 全文 & US 6067139 A	1-7